

Japanese Examined Patent Application, Second Publication No. Sho 47-43315

(Title)

METHOD FOR MANUFACTURING NOVOLAC-TYPE MODIFIED PHENOLIC RESIN

(Abstract)

A method for manufacturing a novolac-type modified phenolic resin, includes: heat-reacting a novolac-type phenolic resin and a cyclic carbonic ester of glycol, whereby 5 to 80 % of phenolic hydroxyl groups of the phenolic resin are oxylalkylated.

⑩ 特 許 公 報

④ 公告 昭和47年(1972)11月1日

発明の数 1

(全3頁)

1

⑤ 変性フェノール樹脂の製造方法

⑥ 特 願 昭45-35883

⑦ 出 願 昭45(1970)4月28日

⑧ 発 明 者 垣内弘

横浜市戸塚区小菅谷町大坪

1661

同

中塚隆三

横浜市港南区下永谷町1609の

299

同

石井敬一郎

横浜市戸塚区中田町2002

⑨ 出 願 人 住友ベークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1の2の2

発明の詳細な説明

本発明はフェノール樹脂のフェノール性水酸基の一部がオキシアルキルエーテル化された硬化性、流動性の優れたノボラック型の変性フェノール樹脂を製造する方法に関するものである。

従来ノボラック型のフェノール樹脂の硬化を速くする方法として、反応をより進めて分子量を大きくしたり、分岐を多くしたり、オルソ結合を多くするなどのことが試みられている。しかし硬化性を高めるにいくらかの効果があるとはいえ硬化性が充分でなかつたり、流動性、加工性に劣る面があつたりするなどの欠点があつた。そこでいろいろのノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基の一部をグリシジルエーテル化して更に硬化性の改善を計る試みがあるが、B-状態の安定性を低下させ、加工性を悪くすることになり、一方アルキルエーテル化すると流動性、加工性を良くすることが出来るが、今度は硬化性を低下させてしまうので望ましい方法ではなかつた。

本発明者等はこれらの点について種々検討した結果ノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基の一部をヒドロキシアルキルエーテル化す

2

るとその硬化性が一段と改善される上流動性、加工性も良好なものが得られることを見出した。

本発明はノボラック型フェノール樹脂とグリコールの環状炭酸エステルとを加熱反応させて該フェノール樹脂のフェノール性水酸基の5~80%をオキシアルキルエーテル化することによりノボラック型の変性フェノール樹脂を製造する方法である。

本発明において用いるノボラック型フェノール樹脂としてはフェノール類とホルムアルデヒドとをpH 2以下の強酸性下で縮合させたランダムノボラックが最も代表的なものであり、このほか、pH 4~6で2価金属の塩又は酸化物を触媒として縮合させたハイオルソノボラック、或は一旦アルカリ触媒下で多メチロール化フェノールを作りこれにフェノールを加えてpH 2以下で縮合させた分岐の多いノボラックなどがある。この際ノボラックの分子量は少なくとも400のものが必要であり、これ以下であると充分な速硬化性を得ることが出来ない。

グリコールの環状炭酸エステルとしては低級脂肪族の1・2-又は1・3-ジオールの炭酸エステルが用いられ、例えばエチレンカーボネート、1・3-プロピレンカーボネート、1-メチル・エチレンカーボネート、1・2-ジメチル・エチレンカーボネートなどである。

本発明においてグリコールの環状炭酸エステルとノボラック型フェノール樹脂との反応は無水の状態で混合し、160℃以上に加熱溶融させて炭酸ガスの発生がなくなるまで行えば良い。この反応においては特に触媒の必要はないが、微量の酸を添加すれば反応を促進させることが出来る。また反応は略々定量的に進むと考えられるので、環状炭酸エステル/フェノール樹脂のフェノール性水酸基の当量比は1.0以下で行えばよい。

オキシアルキルエーテル化の程度はフェノール樹脂のフェノール性水酸基の5~80%がエーテ

3

ル化されていることが必要であり、5%以下では変性の効果が充分でなく、80%以上ではエーテル化の条件がかなり苛酷になるために悪影響が出て望ましくない。エーテル化の程度が高い程変性樹脂の軟化点が低下し流動性は増大して同時に硬化性も速くなるので目的に応じてエーテル化の程度を調節すれば良い。

得られた変性フェノール樹脂はノボラック型であり、硬化の際には通常の硬化剤を同様に利用することが出来、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒド、 $\alpha$ -ポリオキシメチレンなどのほか、メチロールフェノール、メチロールメラミン、メチロールユリアなどのメチロール化合物などが硬化剤として用いられる。また少量の酸性又はアルカリ性物質を硬化促進剤として併用することも出来る。

本発明によればヒドロキシアルキルエーテル化フェノール樹脂の製造時に水、アルコールなどの縮合生成物を生じないので脱水などの工程を必要とせず、そのまま利用することが出来る。そして各種のノボラック型フェノール樹脂例えば通常のもの、ハイオルソ型、多分岐型などいずれの型のノボラックにも利用出来、硬化性をより速くし且つ流動性、保存性などの性質も向上させることが出来る。更に縮合が進み過ぎたりして使用困難といえるほど軟化点の高くなつたものでも適度の軟化点、流動性と共に極めて優れた硬化性を有するものとする事が出来る。

本発明の方法により得られる樹脂はフェノール樹脂の各種の応用分野、即ち成形材料、バインダー、積層板、シエルモールドなどに利用することが出来、例えば成形材料の製造においては充填剤、着色剤、滑剤などと共にロール上で混練する際の作業性が優れている上、成形材料の流れは良好で速硬化性であり、低温低圧での速硬化も可能であるなど特徴のあるものを得ることが出来る。

以下実施例について示す。

#### 実施例 1

フェノール100部、36%ホルムアルデヒド水溶液70部、濃塩酸1部を混合し還流下で4時間反応させ、次いで逐次脱水しつつ120℃まで焚上げを行い軟化点80~90℃のランダムノボラック型フェノール樹脂を得る。この樹脂110部を加えて攪拌しながら加熱し、150~160℃付近から脱炭酸反応が始まり200℃で1時間30分反応させ、更にこの温度で50~100mmHgの減圧下で30分反応させて半固体

4

淡黄色の変性樹脂を得た。このもののゲルタイムは第1表に示した通りであり、比較のために併記した未変性のランダムノボラック型フェノール樹脂のそれよりはるかに速くなっていることが判る。

#### 実施例 2

実施例1と同じランダムノボラック型フェノール樹脂110部を加えて攪拌しながら加熱し、150~160℃付近から脱炭酸反応が始まり、200℃で1時間30分反応させ、更にこの温度で50~100mmHgの減圧下で30分反応させて融点40~50℃の淡黄色の変性樹脂を得た。このもののゲルタイムは第1表に示した通りである。

次にこの変性樹脂533部、ヘキサメチレンテトラミン67部、木粉390部、ステアリン酸10部を熱ロールで混練し、粉碎してモノホール流れ20gに調節した成形材料とした。この成形材料を140℃、1分30秒成形を行つた時の表面硬度をBarcol 硬度計で測定した結果を第2表に示す。

尚比較のために未変性のランダムノボラック型フェノール樹脂を用いて同様にして得た成形材料についてもBarcol 硬度を併記した。

第2表から明らかなように変性を施したものは非常に硬化が促進されていることが判る。

#### 実施例 3

実施例1と同じランダムノボラック型フェノール樹脂110部を加えて攪拌しながら加熱し、150~160℃付近から脱炭酸反応が始まり、200℃で1時間30分反応させ、更にこの温度で50~100mmHgの減圧下で30分反応させて粘稠な淡黄色の液状変性樹脂を得た。このもののゲルタイムを第1表に示す。

#### 実施例 4

フェノール100部、パラホルムアルデヒド(純度80%)30部、酢酸亜鉛2部を混合し還流下で8時間反応させ、次いで減圧下で逐次脱水しつつ150℃まで焚上げを行い硬化点70~

5

6

80℃のハイオルソノボラック型フェノール樹脂を得る。この樹脂110部を加熱溶融させ、これにエチレンカーボネート11部を加えて攪拌しながら加熱し、150～160℃付近から脱炭酸反応が始まり、200℃で1時間30分反応させ、更にこの温度で50～100mmHgの減圧下で30分反応させて融点70～80℃の淡黄色の変性樹脂を得た。このもののゲルタイムは第1表に示した通りであり、比較のために併記したハイオルソノボラック型樹脂よりも速硬化性であることが判る。

#### 実施例 5

フェノール60部、36%ホルムアルデヒド水溶液60部、トリエチルアミンの30%水溶液5部を混合し還流下で2時間反応させ、次いで減圧下60℃で逐次脱水したのち、フェノール40部、濃塩酸2部を加えて更に還流下で1時間反応させ、次いで減圧下で逐次脱水しながら150℃まで焚上げを行い軟化点95～110℃の分岐の多いノボラック型フェノール樹脂を得る。この樹脂110部を加熱溶融させ、これにエチレンカーボネート33部を加えて攪拌しながら加熱し、150～160℃付近から脱炭酸反応が始まり、200℃で1時間30分反応させ、更にこの温度で50～100mmHgの減圧下で30分反応させて融点50～60℃の淡黄色の変性樹脂を得た。このもののゲルタイムは第1表に示した通りであり、比較のために併記した分岐の多いノボラック型フェノール樹脂よりも速硬化性であることが判る。

#### 実施例 6

実施例5と同じ分岐の多いノボラック型フェノール樹脂110部を加熱溶融させ、これに1-メチル-エチレンカーボネート16.5部を加えて加熱し、150～160℃付近から脱炭酸反応が始まり、200℃で1時間30分反応させ、更にこの温度で50～100mmHgの減圧下で30分反

応させて融点50～60℃の淡黄色の変性樹脂を得た。このもののゲルタイムは第1表に示した通りである。

第 1 表

試 料	温 度	ゲルタイム(熱板上)(秒)		
		130℃	150℃	170℃
実施例1		105	30	14
実施例2		114	37	14
実施例3		139	42	15
未変性ランダム ソノボラック		>300	75	25
実施例4		201	32	13
未変性ハイオル ソノボラック		>300	53	18
実施例5		143	36	14
実施例6		168	55	14
未変性分岐ノボ ラック		>300	66	20

第 2 表

試 料	金型取出後時間	Barcol 硬度	
		10秒	20秒
実施例2		22	28
未変性ランダムノボラック		0	19

#### 特許請求の範囲

1 ノボラック型フェノール樹脂とグリコールの環状炭酸エステルとを加熱反応させて該フェノール樹脂のフェノール性水酸基の5～80%をオキシアルキルエーテル化することを特徴とするノボラック型の変性フェノール樹脂の製造方法。